ORSAY
Série A, N°
N° D'ordre
35

RELATIONS ENTRE MESURES D'AUTODIFFUSION, DE CONDUCTIBILITE ELECTRONIQUE ET IONIQUE ET LES DEFAUTS ATOMIQUES DU PROTOXYDE MnO ET DES SOLUTIONS SOLIDES (Mn, Fe)O

ARTICLE PRINCIPAL

recouvrant en partie la thèse de Doctorat ès-Sciences Physiques enregistrée au C.N.R.S. sous le numéro A O 2396.

BOCQUET Jean-Pierre

Soutenue le 30 Mai 1968 à la Faculté des Sciences d'Orsay
devant le jury :

MM. J. FRIEDEL - Président
J. BENARD
P. LACOMBE

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

C. R. Acad. Sc. Paris, t. 262, p. 914-917 (14 mars 1966). Série C

CHIMIE MINÉRALE. — *Étude de l'électrolyse du protoxyde de manganèse entre électrodes insolubles* (Pt). Note (*) de MM. **Jean-Pierre Bocquet** et **Paul Lacombe**, présentée par M. Georges Chaudron.

Nous avons étudié l'électrolyse du protoxyde de manganèse à 1000°C entre plaques de platine. Du manganèse métal est formé à la cathode et l'hausmannite Mn_3O_4 à l'anode. Un très important grossissement du grain dans la région anodique du protoxyde a été observé.

La structure lacunaire de FeO a permis à Desmarescaux et Lacombe [(1), (2)] de montrer la possibilité de transport des cations à travers l'oxyde sous l'effet conjoint de la température et d'un champ électrique. On observe ainsi à la cathode un dépôt de fer et une précipitation de Fe_3O_4 dans la région voisine de l'anode.

Nous avons cherché à généraliser ces observations à un autre oxyde tel que le protoxyde de manganèse qui peut présenter un écart à la stœchiométrie par lacunes cationiques, ce qui lui confère les propriétés d'un semi-conducteur du type p (3). Dans un champ électrique E, un cation de valence z est soumis à une force $F = zeE = ze\delta/\sigma$, où δ est la densité de courant et σ la conductibilité électrique. Il devrait en résulter un flux de cations dans le sens du champ, compensé par un flux de lacunes dans le sens opposé, ce qui pourrait modifier la structure initiale du protoxyde.

Le protoxyde de manganèse pulvérulent est préparé par décomposition de l'oxalate de manganèse à 1000°C sous courant d'argon. Des pastilles de 12 mm de diamètre et de quelques millimètres d'épaisseur sont ensuite obtenues par frittage sous pression dans un moule en fer chauffé à 1050°C par couplage dans un inducteur haute fréquence. Pour la durée du frittage, des analyses à la microsonde ont montré que seule une couche corticale du fritté d'une cinquantaine de microns d'épaisseur est contaminée par le fer. Cette couche est abrasée. La grosseur moyenne des grains du protoxyde fritté est de l'ordre de 5 μ.

Les pastilles de protoxyde placées entre deux plaques de platine sont traversées par un courant continu de 15 à 30 A/cm² sous atmosphère d'argon pendant 10 à 50 h à des températures voisines de 1000°C. Après électrolyse, les échantillons sont refroidis sous argon le plus rapidement possible par un jet d'air froid sur le tube de quartz. Puis ils sont polis suivant une section parallèle aux lignes de courant. On observe trois zones successives de l'anode vers la cathode (*fig.* 1).

1. Une couche continue (A) proche de l'anode mais très poreuse d'hausmannite Mn_3O_4 (*fig.* 2).

Les gros grains formés dans MnO près de l'anode ont une forme columnaire. Leur taille est considérable par rapport à la taille initiale des grains de l'oxyde; ils atteignent 1 mm alors que par grossissement thermique le grain d'un protoxyde chauffé dans les mêmes conditions passe seulement de 5 à 8 μ. Les joints sont fins et réguliers. La formation de ces gros grains s'accompagne d'une élimination de la porosité par la surface des joints. Par un traitement prolongé, on peut arriver à faire traverser tout l'échantillon

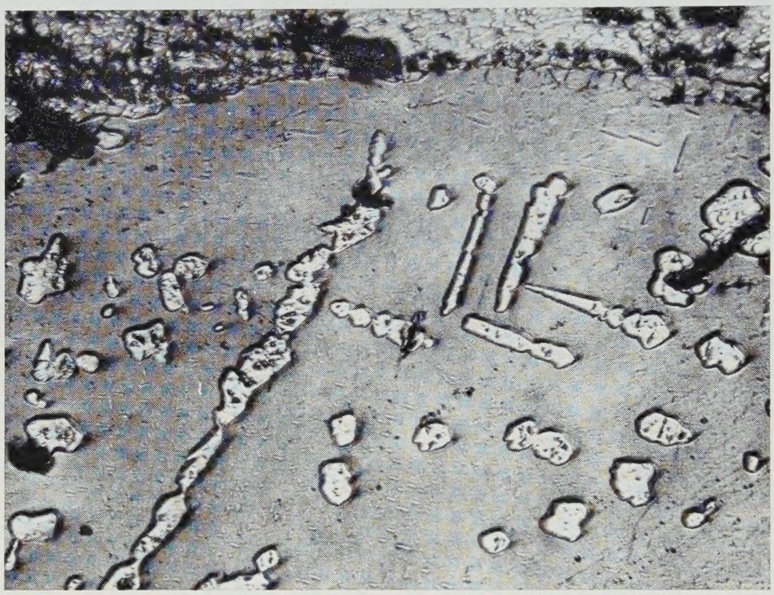

Fig. 3. — Relation d'épitaxie entre MnO et Mn_3O_4 dans MnO électrolysé. (G × 400.)

par les grains columnaires (*fig.* 4). La zone anodique du protoxyde est alors décorée par un plus grand nombre de précipités de Mn_3O_4 qui paraissent parfois alignés sur des sous-joints.

En conclusion, en dehors de l'électrolyse propre du MnO, il est remarquable de constater que celle-ci s'accompagne d'un grossissement considérable du grain et d'une élimination de la porosité, phénomènes qui n'apparaissent pas au cours d'un seul traitement thermique sans application de courant.

(*) Séance du 28 février 1966.

([1]) Ph. Desmarescaux et P. Lacombe, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 3010.
([2]) Ph. Desmarescaux, *Thèse*, Paris, 1964.
([3]) M. W. Davies et F. D. Richardson, *Trans. Faraday Soc.*, 55, 1959, p. 604.
([4]) J. P. Bocquet et W. Dornelas, *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 2655.

(*Centre de Recherches métallurgiques de l'École des Mines de Paris, 60, boulevard Saint-Michel, Paris, 6e.*)

171697. — Imp. Gauthier-Villars — 55, Quai des Grands-Augustins, Paris (6e).
Imprimé en France.

C. R. Acad. Sc. Paris, t. 265, p. 1318-1321 (6 décembre 1967). Série C

CHIMIE MINÉRALE. — *Conductibilité électronique, conductibilité ionique et diffusion thermique dans* MnO *à haute température* (*de* 900 *à* 1150°C). Note (*) de MM. **Jean-Pierre Bocquet**, **Masanori Kawahara** et **Paul Lacombe**, transmise par M. Georges Chaudron.

La conductivité électronique et le coefficient de diffusion du manganèse dans MnO à haute température présentent de larges variations avec la pression d'oxygène d'équilibre. L'étude de ces variations permet une interprétation de la nature des défauts ponctuels dans MnO. L'électrotransport dans MnO fournit une autre approche à l'étude des défauts ponctuels dont les résultats confirment ceux des deux autres techniques.

La conductivité électronique de MnO et le coefficient de diffusion en volume de ^{54}Mn dans MnO ont été mesurés dans des échantillons compacts frittés sous pression et dans des monocristaux préparés par la méthode de Verneuil. Avant les mesures, les échantillons sont amenés à l'équilibre de la pression partielle d'oxygène d'un mélange hydrogène-vapeur d'eau et ils sont placés dans les mêmes conditions pendant les mesures.

Les résultats de diffusion et de conductibilité électronique ont été confrontés à ceux de l'électrotransport dans MnO avec anode soluble en manganèse dans une atmosphère inerte d'argon purifié.

Conductibilité électronique. — Aux pressions d'oxygène élevées du domaine d'existence, MnO est semi-conducteur (p). Aux pressions d'oxygène faibles du domaine d'existence, MnO est semi-conducteur (n) [1]. La pression d'oxygène de la transition p-n (domaine B de la figure 1) varie avec la température. La forme de variation observée est en bon accord avec les résultats de Duquesnoy et Marion [1].

Le changement du type de conductibilité suggère l'existence de MnO sous-stœchiométrique ($Mn/O < 1$) dans le domaine A et de MnO sur-stœchiométrique ($Mn/O > 1$) dans le domaine C.

Dans le domaine A (p_{O_2} élevée), $\log \sigma$ varie comme $(1/6) \log p_{O_2}$. Dans le domaine C (p_{O_2} faible), $\log \sigma$ varie comme $-(1/8) \log p_{O_2}$. Les pentes sont en bon accord avec les résultats d'un travail récent [2]. La pente 1/6 du domaine A est conforme à un modèle de lacunes de manganèse compensées par des trous électroniques Mn^{+++} non associés aux lacunes. La conductibilité n du domaine C peut être expliquée par des électrons libres qui compensent électriquement, soit des lacunes d'oxygène, soit des cations de manganèse interstitiels. Pour des raisons qui seront développées ailleurs, nous avons préféré le modèle interstitiel. Le rayon de l'ion Mn^{++} étant de 50 % supérieur au rayon de la position interstitielle tétraédrique, contre 15 % seulement pour le rayon de Mn^{+++}, l'ion interstitiel Mn_i^{+++} est le plus probable. Le calcul thermodynamique des variations de $\sigma (p_{O_2})$ dans l'hypothèse de Mn_i^{+++} aux faibles p_{O_2} rend compte de la pente $-1/8$.

Des résultats identiques ayant été obtenus sur monocristaux, le rôle des joints de grain n'apparaît pas notable.

Des mesures sur oxyde très pur (Johnson-Matthey) ont conduit à des courbes analogues avec seulement une légère translation du minimum de σ vers les fortes p_{O_2}. Le rôle des impuretés est le plus notable au minimum de conductivité où les défauts intrinsèques sont en faible concentration. Le déplacement de la transition *p-n* vers les fortes p_{O_2} a pu être amplifié en dopant MnO par l'oxyde Cr_2O_3.

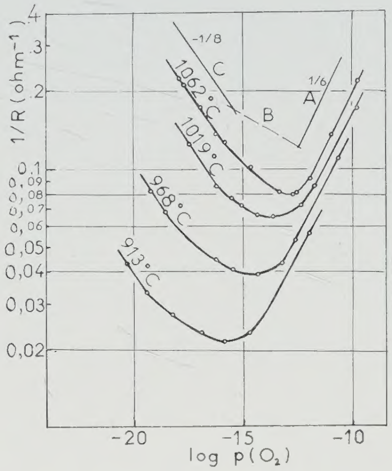

Fig. 1. — Variations de la conductivité isotherme de MnO en fonction de la pression partielle d'oxygène d'équilibre.

Diffusion thermique. — Nous avons mesuré les coefficients d'auto-diffusion de ^{54}Mn dans MnO en nous plaçant dans les conditions d'un dépôt très mince sur un échantillon semi-infini. Le coefficient de diffusion est mesuré par la méthode de Gruzin. Trois domaines de variations correspondant sensiblement aux mêmes p_{O_2} que les domaines de conductivité ont été observés (*fig.* 2). Aux fortes p_{O_2} (domaine A), log D varie comme (1/6) log p_{O_2}, ce qui confirme le mécanisme lacunaire simple. Dans le domaine transitoire B, $\log D = f(p_{O_2})$ présente un changement de pente. Aux faibles p_{O_2} (domaine C), log D décroît à nouveau rapidement avec log p_{O_2}. La décroissance de D dans le domaine C indique que la diffusion interstitielle est négligeable et D reste directement associé à la concentration en lacunes. Avec le modèle Mn_i^{+++} le calcul thermodynamique dans le domaine C donne une variation de la concentration de $\boxed{Mn}$ avec p_{O_2} du même sens que D, tandis que la concentration de Mn_i^{+++} varie en sens inverse de D.

Le léger décalage du domaine B de conductivité par rapport au domaine B de diffusion doit être attribué à une différence des mobilités μ des électrons $\oplus$ et $\ominus$:

$$\sigma = \mu_+ e_+ [Mn^{+++}] + \mu_- e_- [Mn^+] \qquad \text{et} \qquad D_{Mn} = k\left[\boxed{Mn}\right] \exp\left(-\frac{\Delta G_m}{kT}\right).$$

Aucune différence n'a été observée dans la diffusion sur monocristaux en accord avec d'autres observations (3) sur l'absence de diffusion préférentielle des cations aux joints de grains des oxydes, du moins à ces températures.

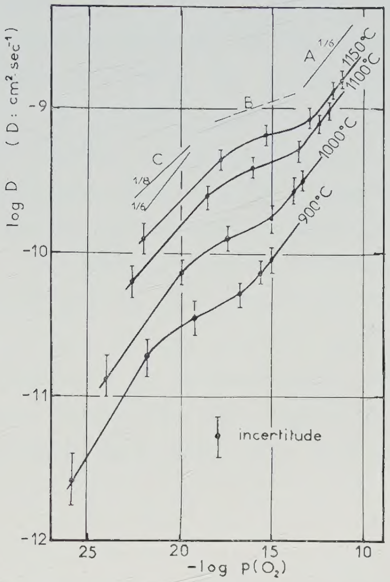

Fig. 2. — Variations du coefficient de diffusion isotherme de ^{54}Mn dans MnO en fonction de la pression partielle d'oxygène d'équilibre.

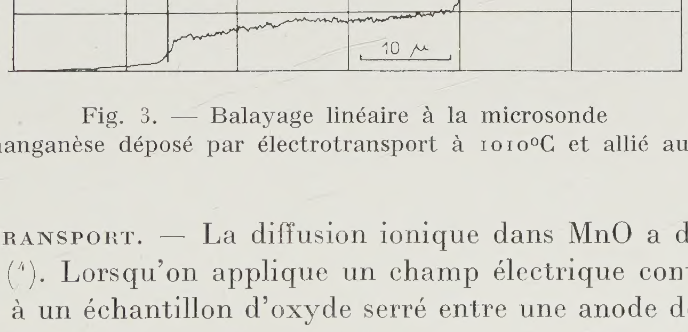

Fig. 3. — Balayage linéaire à la microsonde sur le manganèse déposé par électrotransport à 1010°C et allié au platine.

Électrotransport. — La diffusion ionique dans MnO a déjà été mise en évidence (4). Lorsqu'on applique un champ électrique continu à haute température à un échantillon d'oxyde serré entre une anode de manganèse et une cathode de platine, on observe à l'anode une dissolution de manganèse et à la cathode un dépôt de manganèse. Mn déposé diffuse dans le platine en formant un composé intermétallique cubique centré suivi d'une solution de manganèse dans le platine.

La microanalyse à la sonde de Castaing donne le profil de variation de la concentration en manganèse dans la cathode (*fig.* 3). De ce profil on peut déduire la quantité totale de manganèse déposé à la cathode et calculer le courant ionique i dans MnO saturé en manganèse. Le rapport entre i et le courant total I ayant traversé la section de MnO donne le nombre de transport ionique t_i qui est égal à 1.10^{-5} à 1010°C. De la valeur de t_i et de σ, on déduit la conductivité ionique $t_i\sigma$ et par application de la relation d'Einstein le coefficient de diffusion ionique. Celui-ci est de $2,6.10^{-11}$ cm²/s à 1010°C. En comparant à la valeur d'autodiffusion $D_{Mn} = 2.10^{-11}$ cm²/s^{-1} à 1010°C dans MnO saturé en manganèse, on voit que la diffusion ionique est essentiellement cationique. Ceci semble confirmer que la sur-stœchiométrie en manganèse n'est pas due à des lacunes d'oxygène qui entraînerait une diffusion anionique notable.

L'influence des concentrations en défauts ponctuels sur les propriétés électriques et la diffusion dans MnO a pu être mise en évidence. La comparaison des résultats des trois techniques de conductibilité, de diffusion et d'électrotransport nous a permis de construire un modèle de défauts ponctuels dans MnO, modèle qui sera plus développé dans une autre publication.

(*) Séance du 20 novembre 1967.

(1) F. Marion et A. Duquesnoy, *Rev. Hautes Tempér. et Réfract.*, 3, 1965, p. 201.
(2) A. Z. Hed et D. S. Tannhauser, *J. Electrochem. Soc.*, 114, 1967, p. 314.
(3) I. Zaplatynsky, *J. Appl. Phys.*, 1964, p. 1358.
(4) J.-P. Bocquet et P. Lacombe, *Comptes rendus*, 262, série C, 1966, p. 914.

(*Centre de Recherches métallurgiques de l'École des Mines,*
60, *boulevard Saint-Michel, Paris*, 6e.)

176668. — Imp. Gauthier-Villars. — 55, Quai des Grands-Augustins, Paris (6e).
Imprimé en France.